

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63319050 A

(43) Date of publication of application: 27.12.88

(51) Int. Cl

**B01J 23/40****B01J 21/18****B01J 37/02****// B01J 32/00****H01M 4/88**

(21) Application number: 62154761

(22) Date of filing: 22.06.87

(71) Applicant: TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(72) Inventor: NAKAMURA TOSHIHIDE

(54) PRODUCTION OF NOBLE METAL-CARBON CATALYST

(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce the surface area of a catalyst and to prevent the deterioration in the activity of the catalyst by breaking the three-dimensional structure of a carbon carrier to increase the number of the adsorption sites of fine noble metal particles, and then adsorbing the fine noble metal particles on the carbon carrier to form the catalyst.

CONSTITUTION: At least a part of the three-dimensional structure of the carbon carrier is broken to degrade the regularity of the arrangement, and the number of the adsorption sites is increased. The carbon carrier consists of a carbonaceous material consisting essentially of carbon black and activated carbon. The carbon carrier is suspended in a soln. and agitated by ultrasonic waves to appropriately break the three-dimensional structure. Fine noble metal particles

are then highly dispersed and deposited on the carbon carrier having the broken three-dimensional structure to obtain the catalyst. In this case, a noble metal compd. is preferably adsorbed on the carrier and then reduced to form an elementary noble metal, and hence the fine noble metal particles are deposited on the carrier.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭63-319050

⑯ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑰ 公開 昭和63年(1988)12月27日
B 01 J 23/40		Z-8017-4G	
21/18		Z-8618-4G	
37/02	101	C-7158-4G	

// B 01 J 32/00		K-7623-5H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)
H 01 M 4/88			

⑲ 発明の名称 貴金属炭素触媒の製造方法

⑳ 特願 昭62-154761

㉑ 出願 昭62(1987)6月22日

㉒ 発明者 中村俊秀 千葉県市川市高谷2015-7 田中貴金属工業株式会社市川工場内

㉓ 出願人 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

## 明細書

(従来技術とその問題点)

1. 発明の名称  
貴金属炭素触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素担体上に貴金属微粒子を高分散させた貴金属炭素触媒の製造方法において、炭素担体の三次元構造を破壊し前記貴金属微粒子の吸着サイト数を増加させた後、前記貴金属微粒子を吸着させることを特徴とする貴金属炭素触媒の製造方法。

(2) 貴金属微粒子が白金の微粒子である特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

(3) 炭素担体の三次元構造の破壊を超音波ホモジナイザにより行うようにした特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭素担体上に均一に分散した貴金属微粒子から成る貴金属炭素触媒、特に燃料電池用炭素触媒の製造方法に関する。

燃料電池用白金炭素触媒の開発においては、高活性な触媒を得るために白金の粒径を小さくして表面積を増大させることに主眼が置かれてきた。しかし同一重量の触媒活性粒子において粒子の粒径を小さくすると得られる粒子数は次の式で表される。

$$a = a_0 \times (r_0 / r)^3$$

ここで、 $a_0$  は元の粒子の個数、 $r_0$  は元の粒径、 $a$  は小さくなった粒子の個数そして $r$  は小さくなった粒径である。

つまり粒径の減少率の逆数の3倍に比例して白金粒子数が増加するため、白金粒子の個数が大きくなりすぎて、炭素担体上に白金粒子又は白金クラスターが吸着するサイト数が不足する。そのため先に吸着サイトに吸着した白金粒子に重なるように白金粒子が存在したり、吸着サイトでない炭素担体上に白金粒子が位置して、不安定な状態で存在している。

これらの白金粒子を含む貴金属炭素触媒を燃料

## 特開昭63-319050(2)

電池の電極として使用すると、吸着サイト上以外の不安定な白金クラスタは炭素担体上を移動し吸着サイト上の白金クラスタと結合(再結晶化)し、又重なり合った白金クラスタ同士も結合して表面積を減少させる。つまり従来の白金微粒子を炭素担体上に担持させた白金触媒では、白金粒子同士が結合して表面積を減少させ、従って必然的に触媒活性も減少している。

これらの欠点を解消するため、例えば吸着された白金粒子の周囲に多孔質炭素を設けて前記粒子の移動を抑制する方法(特開昭54-82394号公報)等が提案されているが、いずれも操作が煩雑で効果も十分とは言い難い。

## (発明の目的)

本発明は、従来の白金触媒をはじめとする貴金属触媒と異なり、貴金属微粒子の粒径を小さくしても、各貴金属微粒子クラスタ同士が結合して表面積を減少させ触媒活性が低下することのない貴金属炭素触媒を提供することを目的とする。

## (問題点を解決するための手段)

ことを意図している。

この破壊のための方法のうち最も好ましいのは、溶液中に懸濁させた前記炭素担体を超音波を使用して攪拌することである。該超音波攪拌の条件は使用する炭素担体の種類等によりことなるが、一般には10~50KHzまでの超音波を発生することのできる超音波ホモジナイザを使用して数時間攪拌すれば十分である。攪拌は水中で行なうことが好ましく、該攪拌と同時に前記貴金属微粒子の前記担体への吸着を行うようにしてもよい。

前記以外の破壊方法としては例えば、カーボンブラックを液相又は気相において、適当な酸化剤例えば分子状酸素や過酸化水素等を使用して部分的に酸化し空洞部分を形成する方法があり、これにより吸着サイト数を増加させることができる。

該貴金属微粒子の吸着には通常前記貴金属単体を吸着させるのではなく、該貴金属の化合物を吸着させ、その後該化合物を還元して貴金属単体とすることが好ましい。

このようにして製造された貴金属炭素触媒は、

本発明は、炭素担体上に貴金属微粒子を高分散させた貴金属炭素触媒の製造方法において、炭素担体の三次元構造を破壊し前記貴金属微粒子の吸着サイト数を増加させた後、前記貴金属微粒子を吸着させることを特徴とする貴金属炭素触媒の製造方法である。

以下本発明をより詳細に説明する。

本発明に使用される炭素担体は、通常の触媒の担体として使用されるカーボンブラックや活性炭を主とする炭素系物質から成る担体の総称であり、該炭素担体はグラファイト化されていてもよい。

又本発明に使用される貴金属微粒子は、白金族金属の微粒子、例えば白金、パラジウム、ルテニウム等の微粒子であり、白金を使用することが最も好ましい。

前記炭素担体は通常配列の規則性が高いほど吸着サイト数は少なく、単位重量当たり吸着できる貴金属微粒子数も少なくなる。本発明では該炭素担体の三次元構造の少なくとも一部を破壊して配列の規則性を低くして吸着サイト数を増加させる

吸着サイト数が格段に増加しているため、貴金属クラスタが重なったり結合したりして該貴金属の表面積が減少することなく、全貴金属微粒子の殆どが触媒反応に関与することができ、従って触媒活性が大きく向上する。

以下に本発明の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

## (実施例)

炭素担体を水に分散し、塩化白金酸水溶液を加えた。5分間攪拌した後、20KHzの超音波ホモジナイザを使用して更に10分間攪拌した。

次にホモジナイザによる攪拌を続けながらギ酸ナトリウムを加えて前記水溶液中の白金を還元して白金クラスタを形成し、前記炭素担体上へ吸着させた。

一方同じ操作を超音波ホモジナイザを使用せずに、行なって白金クラスタを炭素担体上へ吸着させた。

前記両触媒を電子顕微鏡で観察し、電子顕微鏡写真を得た。第1図は前記実施例に従って超音波ホモジナイザを使用して製造した白金炭素触媒の

## 特開昭63-319050 (3)

210万倍の電子顕微鏡写真であり、第2図は超音波ホモジナイザを使用せずに製造した白金炭素触媒の210万倍電子顕微鏡写真である。

両写真中、濃く写っている部分が白金クラスタであり、容易に観察されるように、第2図の白金クラスタは重なり合い分散度が低く、表面積も小さくなっていると思われるのに対し、第1図の白金クラスタは高度に分散に微小なクラスタが重なることなく担体上に均一に位置している。

## (発明の効果)

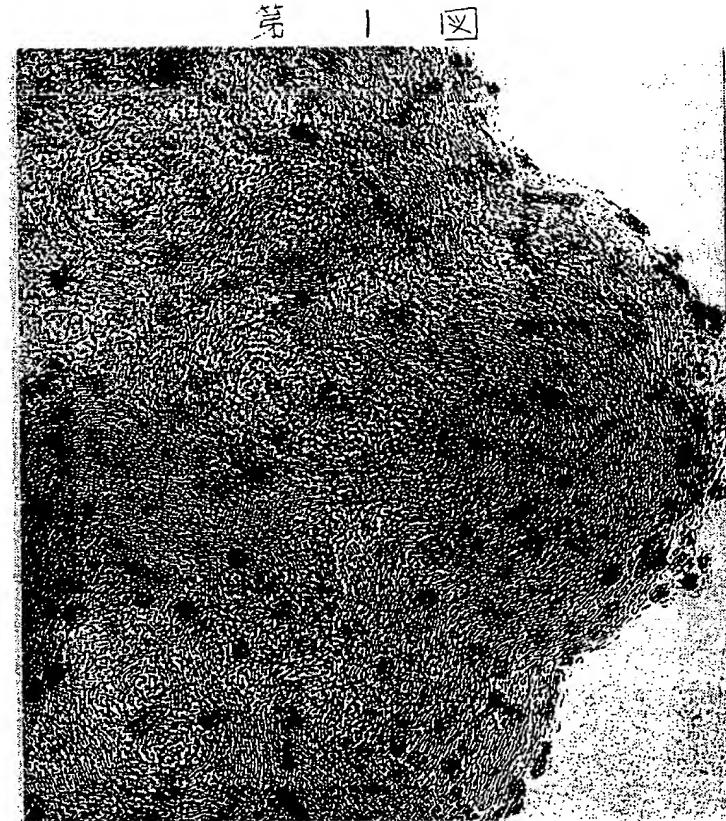
本発明では、炭素担体上に貴金属微粒子を高分散させるに際し、炭素担体の三次元構造を破壊し前記貴金属微粒子の吸着サイト数を増加させるようにしてある。従って微小な触媒粒子は担体上に吸着してクラスタを形成するが、吸着サイト数が十分に存在するため該クラスタが単独で吸着サイトに位置し、クラスタ同士が重なったり結合したりしてその表面積を減少させることがない。これにより触媒微粒子の殆どが触媒表面に露出し反応に使用される所以である。

活性が大きく向上し、特に燃料電池用触媒としての有用性が非常に大きなものとなる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、上記実施例に従って超音波ホモジナイザを使用して製造した白金炭素触媒の210万倍の電子顕微鏡写真であり、第2図は超音波ホモジナイザを使用せずに製造した白金炭素触媒の210万倍電子顕微鏡写真である。

出願人 田中貴金属工業株式会社



特開昭63-319050 (4)

第 2 図



## 手 続 捕 正 書 (方式)

6行及び同第8行目の「写真」を「概観に基づく  
拡大図」に補正する。

昭和62年 9月10日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第154761号

## 2. 発明の名称

貴金属炭素触媒の製造方法

## 3. 捕正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

名称 田中貴金属工業株式会社

代表者 田中淳一郎



## 4. 捕正命令の日付(発送日)

昭和62年8月25日

## 5. 捕正の対象

明細書の発明の詳細な説明及び図面の簡単な説  
明の欄

## 6. 捕正の内容

(1) 明細書第7頁第1行、同第3行、第8頁第

